

Оценка эффектов внутримолекулярных взаимодействий при распределении полифункциональных производных бензола между н-октаном и водой

Зайдель А.В.¹, Кондрев В.С.¹, Лещев С.М.¹
¹Белорусский государственный университет, г. Минск
E-mail: chem_bsu@mail.ru

Принцип аддитивности логарифма констант распределения ($\log P$) является простым и удобным методом описания и предсказания экстракции веществ в различных системах жидкость-жидкость при отсутствии взаимного влияния фрагментов молекулы. С другой стороны, анализ существенных отклонений $\log P$ от аддитивно рассчитанных ($\Delta \lg P$) позволяет обнаружить взаимное влияние фрагментов молекулы друг на друга. Наиболее подходящим методом исследования внутримолекулярных взаимодействий является распределение в системе н-октан-вода. Именно в этой системе в силу специфических сольватирующих свойств воды и инертности органической фазы сильнее всего наблюдаются отклонения от аддитивности при экстракции веществ сложного строения, которые и являются следствием взаимодействий между частями молекулы.

В литературе практически нет попыток применения данного метода для исследования внутримолекулярных взаимодействий в полифункциональных производных бензола.

Нами была произведена систематизация и количественно оценка эффектов внутримолекулярных взаимодействий в полифункциональных производных бензола и прослежено влияние строения их молекул на величины констант распределения в экстракционной системе н-октан – вода.

Найдено, что в большинстве случаев при введении заместителей в бензольное кольцо $\Delta \lg P$ изменяется незначительно. Исключениями являются классические положительные ортоэффекты обусловленные внутримолекулярной водородной связью, характеризующиеся $\Delta \lg P$ до 9 единиц (метилсалицилат $\Delta \lg P=3,78$, салициловый альдегид $\Delta \lg P=3,87$, тринитрофлороглюцин $\Delta \lg P=8,77$), и отрицательные ортоэффекты – до $-1,1$ (диметилфталат $\Delta \lg P= -1,16$, *o*-нитробензойная кислота $\Delta \lg P= -0,95$). Причем из полученных данных с определенностью следует, что ответственность за ортоэффект в соединениях с внутримолекулярной водородной связью несет протон фенольной группы, а не карбоксильной. Так, изомер метилсалицилата – 2-метоксибензойная кислота имеет $\Delta \lg P$ на 3 единицы меньше.

Для подавляющего же большинства мета- и параизомеров $\Delta \lg P$ колеблется от $-0,4$ до $+0,4$ единиц. Это позволяет использовать метод инкрементов групп по крайней мере для приблизительной оценки величин констант распределения большинства мета- и пара-изомеров полизамещенных бензолов и их производных.